# Über 1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure und einige andere Abkömmlinge des 1-Phenyl-naphtalins

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

**Sylvester Kettner**
aus Frankfurt a. M.

1937

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

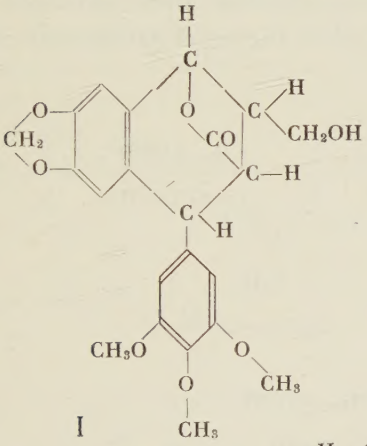
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552326_0108

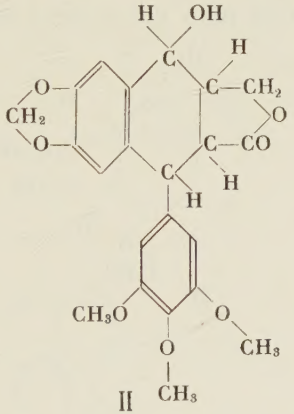
# A. Theoretischer Teil.

## I.

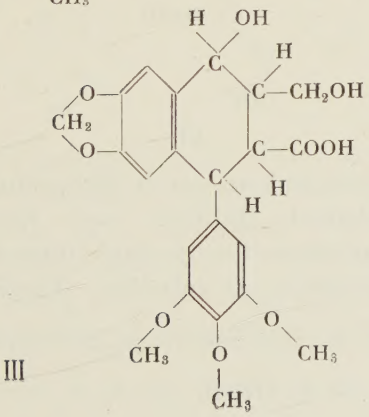
In dem Harz, das aus den Wurzelstöcken der beiden Berberidaceen Podophyllum peltatum (Nordamerika) und Podophyllum emodi (Nordindien) gewonnen wird, findet sich ein schön kristallisierender Bitterstoff Podophyllotoxin $C_{22}H_{22}O_8$ (I), der stark abführend wirkt und leicht in eine isomere Verbindung, das Pikropodophyllin (II), umgelagert werden kann. Beide sind als Oxy-lactone einer Dioxysäure, der sog. Podophyllsäure (III) $C_{22}H_{24}O_9$



I



II

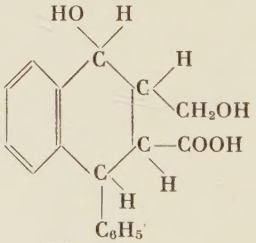


III

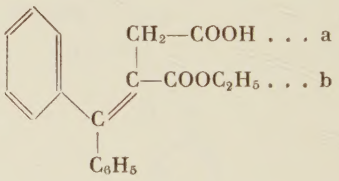
aufzufassen. Borsche und Niemann[1]) sind auf Grund von Abbauversuchen zur Aufstellung obiger Konstitutionsformeln gelangt, die aber bisher noch nicht durch die Synthese bestätigt sind.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Borsche habe ich in vorliegender Arbeit versucht, die Stammsubstanz der Podophyllsäure (IV) synthetisch darzustellen, in der Hoffnung, damit einer Synthese des Naturstoffes die Wege zu ebnen. Nachfolgendes Verfahren schien geeignet, dieses Ziel zu erreichen.

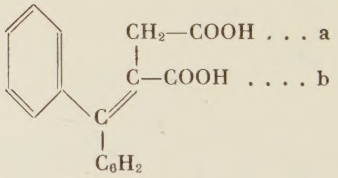
Stobbe[2]) war die Darstellung der Diphenyl-itaconestersäure (V) aus Benzophenon und Bernsteinsäureester mit Hilfe von Natriumäthylat als wasserabspaltendem Mittel gelungen. Betrachtet man die Formel der freien Diphenyl-itaconsäure (VI),




IV




V

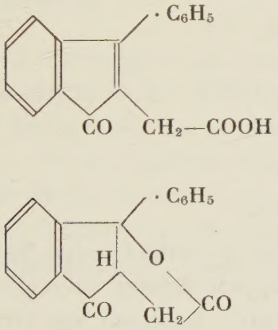



VI

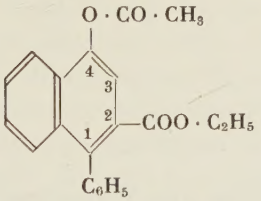
so erkennt man die Möglichkeit, durch Ringschluß einerseits zu einem Phenyl-indonderivat (Bildung eines Kohlenstoff-Fünfringes), andererseits zu einem Phenyl-naphtalinderivat (Bildung eines Kohlenstoff-Sechsringes) zu gelangen. Tatsächlich geht die

[1]) Borsche und Niemann, A. 494, 126 (1932) und A. 499, 59 (1932).
[2]) Stobbe, A. 308, 89 (1899).

Diphenyl-itaconsäure bei der Behandlung mit konzentr. Schwefelsäure, wie S t o b b e[3]) zeigte, in Phenyl-indonyl-essigsäure (VII) bezw. in deren Lacton über. Ich erhielt dieselbe Säure bei der Umsetzung des Diphenyl-itaconsäure-anhydrids mit Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts. Die Neigung zur Bildung des Fünfringes ist also unter diesen Bedingungen offenbar die größere. Das zeigt auch folgende Tatsache[3]): die Diphenyl-itacon-estersäure, bei der das zur Fünfringbildung notwendige Carboxyl blockiert ist, geht trotzdem mittels konz. Schwefelsäure in Phenyl-indonyl-essigsäureester über, die Schwefelsäure bewirkt also Verseifung, Ringschluß mit dem jetzt frei gewordenen Carboxyl und Veresterung des zu Anfang frei gewesenen Carboxyls. Es ist mir nun gelungen, auch den Sechsring zu schließen und zwar durch Kochen der Estersäure mit Essigsäure-anhydrid; dabei entsteht in guter Ausbeute 1-Phenyl-4-acetoxy-naphtalin-2-carbonsäureester (VIII). Es zeigte sich aber, daß sich die Reduktion zu dem gewünschten Tetrahydronaphtalinderivat (IX) nicht durchführen läßt. Der




VII

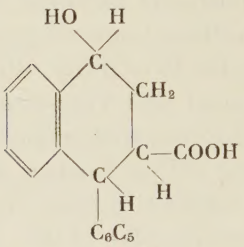



VIII

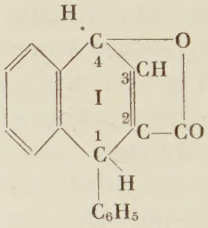
Phenyl-naphtol-carbonsäuremethylester ist einer katalytischen Reduktion (mit Palladium-Tierkohle oder mit kolloidalem Palladium) überhaupt nicht zugänglich. Die Reduktion der freien Phenyl-naphtol-carbonsäure mit Natrium-amalgam in wässrig-alkalischer Lösung unter mäßigem Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure lieferte ein amorphes, braunes Produkt, das nicht

[3]) S t o b b e, B. 35, 1727 (1902).

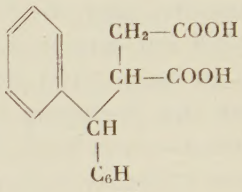
zum Kristallisieren zu bringen war. Die Behandlung mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig ließ die Säure unverändert[4]); in Methanol trat nur Veresterung ein. Dagegen erhielt ich bei der Reduktion der Säure und ihres Methylesters mit Natrium-amalgam in Essigsäure-Methanol neben einem braunen Harz einen schön kristallisierenden Stoff, dessen Analyse auf ein Dihydro-lacton von der Formel (X) stimmte. Nimmt man an, daß



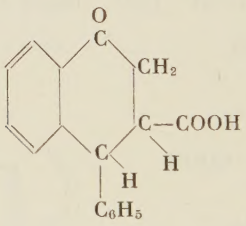

IX




X




XI




XII

1,4-Addition von Wasserstoff im Ring I stattgefunden hat, so hat man wohl mit der $\triangle^2$-Lage der Doppelbindung zu rechnen. Der Versuch, aus dem harzigen Anteil durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr infolge Isomerisierung[5]) einen kristallisierenden Stoff zu gewinnen, blieb ergebnislos. Dieses ungesättigte Lacton, das durch Kochen mit Natronlauge in Lösung geht und beim Ansäuern unverändert zurückerhalten wird, ließ sich mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff nicht weiter reduzieren. Die Reduktion

[4]) Madinaveitia will aus $\alpha$- und $\beta$-Naphtol durch Clemmensen-Reduktion glatt Tetralin erhalten haben, C 1935, I, 3134.

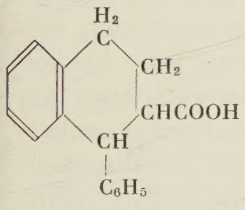
[5]) vgl. Reduktion der Mellithsäure, A. v. Baeyer, A. Supl. 7, 43 (1870).

mit Natrium und Alkohol lieferte neben unverändertem Ausgangsmaterial ein nicht kristallisierendes Harz.

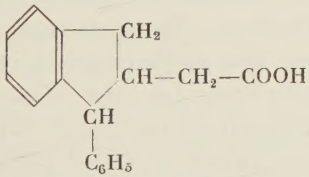
Daraufhin wurde folgender Weg eingeschlagen:

Aus der Diphenyl-itaconsäure läßt sich durch Reduktion mit Natrium-amalgam die Diphenyl-brenzweinsäure (XI) erhalten[6]; das Anhydrid dieser Säure liefert durch Umsetzung nach Friedel-Crafts einen Stoff, der mit Dinitro-phenylhydrazin reagiert und demzufolge als Keton anzusprechen ist. Denselben Stoff erhielt ich durch Behandlung der Diphenylbrenzweinsäure mit konz. Schwefelsäure. Es bestand auch hier die Möglichkeit der Bildung eines Fünf- oder eines Sechsringes; in beiden Fällen müssen die Reaktionsprodukte Ketoncharakter haben. Die Annahme, daß die durch die Aufhebung der Doppelbindung veränderten Bindungsverhältnisse auch bei der Kondensation mit Schwefelsäure die Bildung des Kohlenstoff-Sechsringes gestatten würden, erwies sich als richtig; das Keton ist als ein Tetralonderivat von der Formel (XII) anzusehen.

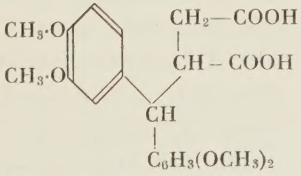
Das ergibt sich aus folgender Beobachtung: bei der Clemmensen-Reduktion der Phenyl-indonyl-essigsäure (VII) wird sowohl die Ketogruppe als auch die Doppelbindung des Indonringes reduziert. Die so erhaltene Phenyl-hydrinden-essigsäure (XIV) erweist sich durch Kristallform, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als verschieden von Säure (XIII), die aus dem Diphenylbrenzweinsäure-keton (XII) durch Reduktion nach Clemmensen entsteht.




XIII



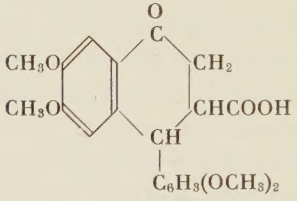

XIV



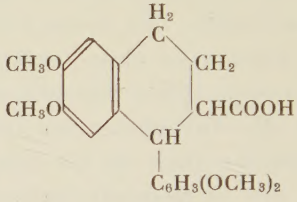

XV

[6]) Stobbe, A. 308, 100 (1899).

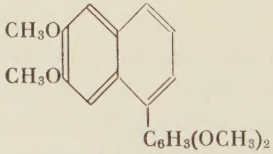
Diese Feststellung stimmt überein mit den Versuchsergebnissen von Haworth und Sheldrick[7]). Sie konnten zeigen, daß die substituierte Diphenyl-brenzweinsäure (XV) durch Behandlung ihres Anhydrids mit Aluminiumchlorid in die Tetraloncarbonsäure (XVI) übergeht. Die aus der Tetralon-carbonsäure durch Clemmensen-Reduktion erhaltene Tetralin-carbonsäure (XVII) ergab nämlich bei der Dehydrierung mit Selen einen kristallisierenden Körper, der sich identisch erwies mit dem auf einem anderen Wege erhaltenen substituierten Phenyl-naphtalin (XVIII).




XVI




XVII

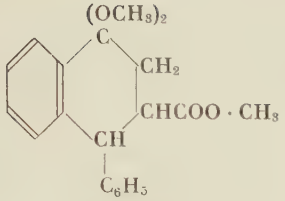



XVIII

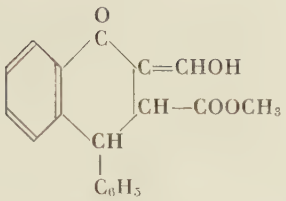
Für die weiteren Umsetzungen war die Veresterung der Tetraloncarbonsäure (XII) notwendig. Der Aethylester konnte durch Kochen mit Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten werden. Die Behandlung mit Diazomethan lieferte den entsprechenden Methylester; zum selben Körper führte die Veresterung mit Methanol und konz. Salzsäure. Dagegen resultierte beim Kochen der Tetraloncarbonsäure mit methanolischer Schwefelsäure ein Produkt, dessen Analysenwerte für den Dimethyl-acetal-methylester (XIX) sprechen. Verseifung mit Alkali führte das Dimethylacetal zur Ausgangssäure zurück; es bildet auffallend glatt ein Dinitro-phenylhydrazon, das mit dem des Methylesters identisch ist.

---

[7]) Haworth und Sheldrick. Chem. Soc. 1935, 636.




XIX




XX

Es sollte nun weiter der Tetraloncarbonsäuremethylester mit Ameisen-säureester kondensiert, der dabei zu erwartende Ester (XX) verseift und durch Reduktion in die Säure (IV) bezw. in deren Lacton übergeführt werden. Um festzustellen, ob der Tetraloncarbonsäure-methylester überhaupt zu solchen Esterkondensationen befähigt ist, habe ich zunächst versucht, ihn anstelle von Ameisensäureester mit Oxalsäure-ester zu kondensieren, weil erfahrungsgemäß letzterer bedeutend glatter reagiert.

Ausgeführt wurde die Kondensation in absolutem Aether unter Anwendung von Kalium-aethylat als Kondensationsmittel. Schon die Verfärbung des Reaktionsgemisches und das Ausfallen eines flockigen Niederschlags zeigten an, daß eine Umsetzung stattgefunden haben mußte; die Aufarbeitung ergab einen rötlichen öligen Stoff mit sauren Eigenschaften. Auch nach längerem Stehen zeigte er keine Neigung zur Kristallisation. Kristallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln waren erfolglos. Die Enolprobe mit Eisenchlorid fiel positiv aus, während der Tetraloncarbonsäureester selbst keine Enolreaktion gab. In Uebereinstimmung damit bildete das Produkt ein Kupfersalz, das aber ätherlöslich war und nur als grünes Harz erhalten werden konnte. Mit Dinitro-phenylhydrazin trat es zwar zu einem dunkelroten, pulvrigen Stoff zusammen, der aber bei einer Stickstoffbestimmung abnorm hohe Werte lieferte.

Die Hochvakuum-Destillation des Oeles führte unter auffallend starker Blasenbildung zu einem dunkelroten, sehr zähen Harz ohne Kristallisationsneigung.

Als neutrales Reaktionsprodukt wurde daneben ein gut kristallisierender, farbloser Stoff erhalten; es lag nahe, ihn als

nicht umgesetzten Tetralonsäure-methylester anzusehen. Die starke Depression des Misch-Schmelzpunktes zeigte indeß, daß diese Annahme unzutreffend war. Dagegen zeigte der Misch-Schmelzpunkt mit dem Tetraloncarbonsäure-äthylester keine Depression; die Analyse des Stoffes und die Analyse seines Dinitrophenylhydrazons bestätigten seine Identität mit diesem. Offenbar ist durch das Kalium-Aethylat eine teilweise Umesterung hervorgerufen worden.

Ein ebenso unbefriedigendes Ergebnis hatte die Kondensation des Tetralon-carbonsäureesters mit Ameisensäure-ester. Hierbei wurde Natrium-Staub als Kondensationsmittel benutzt. Verfärbung und Gasentwicklung deuteten auch hier auf eine Umsetzung hin. Während die Aufarbeitung in diesem Fall keinen neutralen Stoff lieferte, bestand der saure Teil wieder aus einem rötlichen, nicht kristallisierenden Oel, mit deutlicher Enolreaktion.

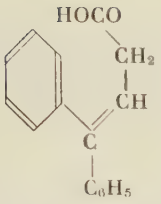
Trotzdem erscheinen mir weitere Versuche nach dieser Richtung nicht aussichtslos. Leider war ich selbst nicht mehr in der Lage, sie anzustellen.

## II.

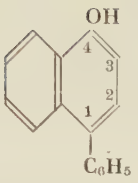
Der weiter oben erwähnte glatte Uebergang von Diphenyl-itacon-estersäure in 1-Phenyl-4-acetoxy-naphtalin-2-carbonsäure-ester veranlaßte mich, diese überraschende Reaktion auf ähnliche Fälle zu übertragen.

1.) Gillies[8]) konnte aus der Diphenyl-iso-crotonsäure (XXI) durch Behandlung mit Phosphor-trichlorid 1-Phenyl-4-oxy-naphtalin (XXII) erhalten. Denselben Ringschluß konnte ich mit Essigsäure-anhydrid herbeiführen. Gillies hatte die Diphenyl-isocrotonsäure aus dem Diphenyl-paraconsäure-ester (XXIII) durch Spaltung mit Salzsäure erhalten. Ich wollte dieses Ver-

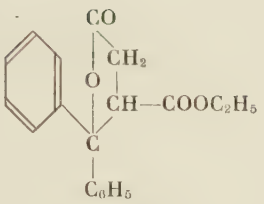
[8]) Gillies, Diss. Frankfurt a. M. [1934].




XXI



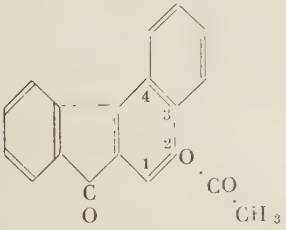

XXII



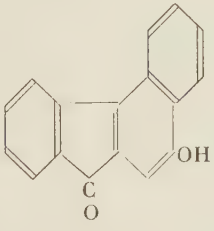

XXIII

fahren auf die leichter zugängliche Diphenyl-itacon-estersäure übertragen, erhielt aber sowohl bei mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure als auch beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr nur Diphenyl-itaconsäure. Es trat also nur Verseifung ein, keine Decarboxylierung. Offenbar tritt bei der Diphenyl-paraconsäure die Decarboxylierung in dem Augenblick ein, in dem der Lactonring aufgespalten wird und die Doppelbindung noch nicht hergestellt ist.

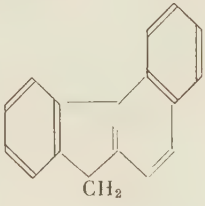
2.) Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Phenylindonyl-essigsäure tritt unbehindert durch den bereits vorhandenen Fünfring ebenfalls Bildung des Sechsringes ein. Das so erhaltene 3,4-Benzo-2-acetoxy-fluorenon (XXIV), ein prächtig rot gefärbter und gut kristallisierender Stoff, läßt sich mit alkoholischem Kali entacetylieren zu dem in bläulich-roten Schuppen auftretenden 3,4-Benzo-2-oxy-fluorenon (XXV); dieses löst sich in alkoholischem Alkali mit tiefblauer Farbe und kommt beim Ansäuern in rötlichen Flocken wieder heraus.




XXIV




XXV




XXVI

Benzo-oxy-fluorenon bildet sich auch schon, wenn man Phenyl-indonyl-essigsäure eine halbe Stunde auf 300° erhitzt. Sie geht dabei in ein dunkles Harz über, das sich tiefblau in Alkali löst.

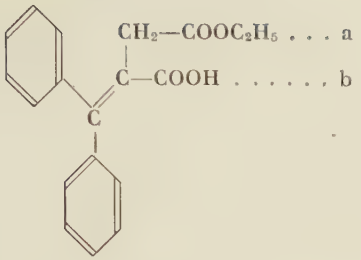
Es ist nicht uninteressant, daß die Behandlung von 1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure zur Bildung desselben Endproduktes, des 3,4-Benzo-2-oxy-fluorenons (XXV) führt. Es ist also gleichgültig, ob erst der Fünfring und dann der Sechsring geschlossen wird oder umgekehrt.

Zinkstaubdestillation des Benzo-oxy-fluorenons lieferte das sauerstoff-freie 3,4-Benzo-fluoren (XXVI) in gelblichen Schüppchen. Wegen der geringen Ausbeute konnte ich es nur als Pikrat zur Analyse bringen.

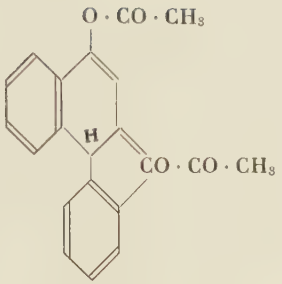
Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Essigsäureanhydrid die Bildung des Sechsringes bewirkt, wurde auch sein Verhalten der Diphenyl-itaconsäure und der sog. Diphenyl-itacon-a-estersäure[9]) (XXVII) gegenüber untersucht. Während bei der ersteren ein Ringschluß zum Naphtalinderivat ohne weiteres möglich erschien, hätte er bei letzterer erst nach einer Umesterung (vgl. S. 7: Umesterung der Diphenyl-itacon-estersäure durch Schwefelsäure) eintreten können. In beiden Fällen trat aber Verharzung ein, für die wahrscheinlich die an der Reaktion nicht beteiligte Carboxylgruppe b verantwortlich zu machen ist, die irgendwelche Nebenreaktionen eingeht, bevor die Carboxylgruppe a den Ring schließen kann. Dafür spricht vor allem, daß die einmal entstandene 1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid keine Verharzung erleidet; lediglich die Hydroxylgruppe wird acetyliert.

---

[9]) Stobbe, B. 44, 1298 (1911).




XXVII

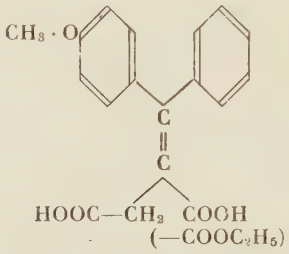



XXVIII

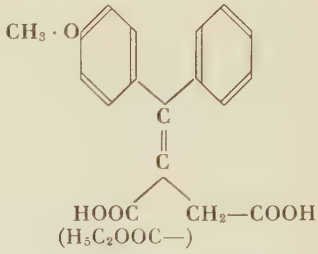
Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Tetralon-carbonsäure (XII) der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid aussetzt. Dabei erhielt ich einen in gelben Kristallen auftretenden Körper, der keine Ketonreaktion mehr gab; die durch Analyse ermittelte Bruttoformel $C_{21}H_{16}O_4$ läßt sich am besten in Formel XXVIII auflösen. Es wäre danach durch Wasserabspaltung zwischen —$C_6H_5$ und —COOH zunächst ein teilweise hydriertes Diketo-benzo-fluoren entstanden, dessen beide Carbonyle enolisiert und dann acetyliert wurden. In Uebereinstimmung damit ließ sich durch Entacetylieren des Stoffes keine Tetralon-carbonsäure zurückgewinnen.

3.) Weiterhin wurden anstelle von Benzophenon die Ketone p-Methoxy-benzophenon, 3,4-Methylen-dioxy-benzophenon und Desoxy-benzoin mit Bernsteinsäure-ester kondensiert. Die p-Methoxy-diphenyl-itaconsäure bezw. -estersäure verhielten sich ebenso wie die methoxylfreie Verbindung. Säure und Estersäure sind zähflüssige Stoffe, die ich nicht kristallisiert erhielt. Man sollte annehmen, daß in beiden ein cis-, trans-Isomerengemisch vorliegt, (XXIX) und (XXX). Auffallend ist aber, daß auch hier die Reihenfolge der Ringschlüsse gleichgültig ist; die Endprodukte sind identisch. Es läßt sich auch nur je ein Stoff fassen, bei dem allein der Fünfring bezw. Sechsring geschlossen ist. Wahrscheinlich liegt also gar kein Isomerengemisch vor, sondern ein einheitlicher Körper. Welche Konstitution diesem zuzuschreiben ist, (XXIX)

oder (XXX), wäre erforderlichen Falles durch Abbau eines der Ringschlußprodukte, etwa der Methoxy-phenyl-naphtol-carbonsäure, zu ermitteln.




XXIX



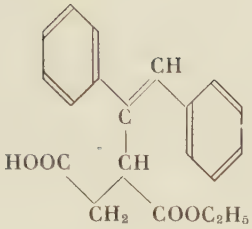

XXX

4.) Die 3,4-Methylen-dioxy-diphenyl-itaconestersäure, ebenfalls ein zähes Oel, ließ sich mittels Essigsäure-anhydrid mit befriedigender Ausbeute in das zugehörige Naphtol überführen. Dagegen wirkte Schwefelsäure nur verharzend auf die Itaconsäure ein, wohl infolge Abspaltung von Formaldehyd und dadurch bedingte Kondensationsvorgänge. Die Indon- und Benzofluorenon-Derivate ließen sich deshalb nicht fassen.

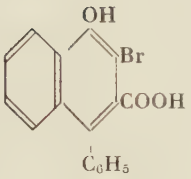
5.) Von besonderem Interesse versprach die Untersuchung an dem Kondensationsprodukt von Desoxybenzoin mit Bernsteinsäure-ester zu werden, das nach S t o b b e[10]) als $\gamma$-Benzyliden-$\gamma$-phenyl-brenzweinsäure (XXXI) aufzufassen ist. Es können hier entweder zwei Sechsringe geschlossen werden oder ein Fünfring neben einem Siebenring. Keine dieser Möglichkeiten ließ sich aber verwirklichen. Schwefelsäure bewirkte nur, daß die vorher ölige, nicht kristallisierende Säure besonders leicht kristallisierte; im übrigen blieb sie ohne Einfluß. Essigsäure-anhydrid führte zu einem Harz.

---

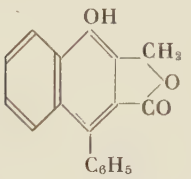
[10]) S t o b b e, A. 308, 156 (1899).




XXXI




XXXII




XXXIII

## III.

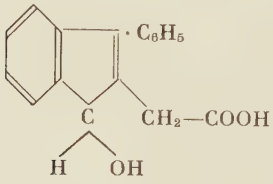
1.) Die Decarboxylierung der 1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure bestätigte die Richtigkeit ihrer Formulierung als Naphtalinderivat. Kocht man sie in Chinolin mit Kupferpulver[11]), so entsteht unter $CO_2$-Austritt das bereits bekannte 1-Phenyl-naphtol (XXII).

2.) Bemerkenswert ist ferner die Fähigkeit der Phenyl-naphtol-carbonsäure, mit Brom in Eisessig ein Mono-bromderivat zu bilden, dem sicher Formel (XXXII) zuzuschreiben ist; mit Formaldehyd-Salzsäure entsteht die entsprechende Oxymethylverbindung bezw. ihr Lacton (XXXIII).

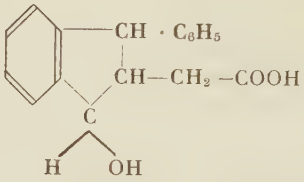
3.) Zur Aufklärung der Konstitution der Tetralin-carbonsäure (XIII) und damit auch der Tetralon-carbonsäure (XII) erwies sich, um Vergleichsmaterial zu bekommen, die Untersuchung des Verhaltens der Phenyl-indonyl-essigsäure Reduktionsmitteln gegenüber als notwendig. Am widerstandsfähigsten zeigte sich diese Säure gegen katalytisch erregten Wasserstoff (Palladium-Tier-

[11]) Shepard, Journal Am. Chem. Soc. 52, 2087 (1930). Borsche und Niemann, A. 499, 67 (1932).

kohle); dabei wurde nur die Carbonylgruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert, die Doppelbindung des Indonringes blieb intakt (XXXIV). Dagegen vermochte die Reduktion mit Na-Amalgam diese Doppelbindung abzusättigen; dazu wurde die Carbonylgruppe ebenfalls in die Alkoholgruppe übergeführt (XXXV). Am energischsten wirkte die Clemmensen-Reduktion, bei der außer der Äthylenbindung auch das CO bis zu $CH_2$ reduziert wurde (XIV).




XXXIV




XXXV

# B. Praktischer Teil.

## I.

## 1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure und 1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure.

$\gamma,\gamma$-Diphenyl-itaconsäure:[2])

$^1/_5$ Mol = 4,6 g Natrium-Draht, mit absolutem Aether überschichtet, werden mit 9,2 g absol. Alkohol versetzt und unter Rückfluß bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen. Von dem so bereiteten Aethylat wird der Aether zum größten Teil abgedampft und zu dem noch warmen Rückstand die Lösung von 0,1 Mol = 18,2 g Benzophenon in 0,1 Mol = 17,4 g Bernsteinsäure-diäthylester gegeben. Nach anfangs heftiger Reaktion, wobei der restliche Aether und der durch Verseifung entstandene Alkohol abdestillieren, erstarrt alles zu einer braunen Masse; diese wird in Wasser gelöst (am besten unter Erwärmen). Nach dem Erkalten werden die neutralen Bestandteile durch Ausäthern entfernt; die wässrig-alkalische Schicht wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedene, ölige Estersäure in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Wird der Aether ganz entfernt, so hinterbleibt ein gelbes Oel, das allmählich durchkristallisiert. Wird dagegen die Lösung nur eingeengt, so kristallisiert die Estersäure in schönen gelblichen Kristallen aus. Ausbeute: 28 g = 90% d. Th. Schmp. 123/126°.

Verseifung: 10 g Estersäure (krist. oder ölig) werden mit einem Ueberschuß von 10%iger Natronlauge $^1/_2$ Stunde gekocht; die klare Lösung wird nach dem Erkalten angesäuert; dabei scheidet sich die Diphenyl-itaconsäure in farblosen Kristallen ab. Ausbeute: 8 g. Schmp. 167/169°.

---

[2]) Stobbe, A. 308, 89 (1899).

1-Phenyl-4-acetoxy-naphtalin-2-carbonsäureäthylester:

3,1 g ($^1/_{100}$ Mol) Estersäure werden mit 0,82 g ($^1/_{100}$ Mol) Natriumazetat in 5 ccm Acet-anhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz und mit Steigrohr in schwachem Sieden gehalten. Alsdann wird das Acet-anhydrid auf dem Wasserbad im Vakuum entfernt und der zähe braune Rückstand mit Wasser versetzt; nach kurzer Zeit beginnt er kristallin zu erstarren. Ausbeute: 2,4 g = 72% d. Th. Aus Methanol bräunliche Nadeln. Schmp. 86,5/88°.

62,9 mg Subst.: 174,5 mg $CO_2$, 29,0 mg $H_2O$.
$C_{21}H_{18}O_4$ (334) Ber.: C 75,45%, H 5,39%.
Gef.: C 75,66%, H 5,12%.

Verseifung und Entacetylierung:
1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure:

10 g Acetyl-ester werden mit einem Ueberschuß von 10%-iger Natronlauge gekocht, dann filtriert; die klare braune Lösung wird auf dem Wasserbad mit verd. Salzsäure angesäuert; die zunächst ölige Fällung erstarrt bald. Ausbeute: 8,5 g. Aus Eisessig farblose Kristalle. Schmp. 210/214°.

36,3 mg Subst.: 102,8 mg $CO_2$, 15,3 mg $H_2O$.
$C_{17}H_{12}O_3$ (264) Ber.: C 77,27%, H 4,55%.
Gef.: C 77,23%, H 4,68%.

1-Phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure-methylester:

3,5 g Phenyl-naphtol-carbonsäure werden mit 4,3 g methanolischer Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird dann eingeengt; der Rückstand kristallisiert beim Erkalten. Aus Eisessig umkristallisiert: bräunliche Nadeln. Schmp. 174—175°.

29,1 mg Subst.: 152,9 mg $CO_2$, 25,5 mg $H_2O$.
$C_{18}H_{14}O_3$ (278) Ber.: C 77,70%, H 5,04%.
Gef.: C 77,40%, H 5,26%.
Methoxylbest.: 29,1 mg Subst.: 6,03 ccm 0.1 n-Thiosulfat,
Ber.: $OCH_3$ 11,15. — Gef.: $OCH_3$ 10,72.

1-Phenyl-4-acetoxy-naphtalin-2-carbonsäure:

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenylnaphtol-carbonsäure werden mit 9 ccm Acet-anhydrid erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wird das Acetanhydrid im Vakuum entfernt, der Rückstand umkristallisiert. Aus Eisessig, Benzol, Methanol, Methylenchlorid farblose Kristalle. Schmp. 199/202°.

34,2 mg Subst.: 93,3 mg $CO_2$, 13,9 mg $H_2O$.

$C_{19}H_{14}O_4$ (306) Ber.: C 74,51%, H 4,58%.
Gef.: C 74,40%, H 4,52%.

Decarboxylierung von Phenyl-naphtol-carbonsäure[11]):

1 g Säure wird in 10 ccm frisch destilliertem Chinolin mit $^1/_2$ g Kupferbronze (Naturkupfer C) eine Stunde am Steigrohr auf dem Drahtnetz im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird vom Kupfer abgesaugt, der Niederschlag erst mit Chinolin, dann mit Aether nachgewaschen und das Filtrat mit Aether verdünnt. Alsdann wird mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, bis die wässrige Schicht farblos ist; dasselbe wird mit Sodalösung wiederholt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Aether getrocknet. Er hinterläßt beim Verdampfen ein grünliches rasch kristallisierendes Oel. Umkristallisation aus Hexan liefert gelbliche Kristallbüschel, die sich durch Schmp. und Mischschmp. als 1-Phenyl-4-naphtol erweisen.

1-Phenyl-4-naphtol aus Diphenyl-isocrotonsäure:

1 g Diphenyl-isocrotonsäure[8]) wird mit 5 ccm Acetanhydrid und 0,4 g Natriumazetat 3 Stunden in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Entfernen des Acet-anhydrids im

[11]) Shepard, Journal Am. Chem. Soc. 52, 2087 (1930). Borsche und Niemann, A. 499, 67 (1932).
[8]) Gillies, Diss. Frankfurt a. M. [1934].

Vakuum bleibt die Acetylverbindung des Phenyl-naphtols als gelber schmieriger Rückstand; zur Entacetylierung wird sie mit verd. Natronlauge gekocht. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt das Phenyl-naphtol flockig aus; es wird abgesaugt und in Aether aufgenommen. Zur Entfernung von etwa noch vorhandener Diphenyl-isocrotonsäure wird mit Sodalösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Als Aetherrückstand hinterbleibt ein Oel, das nach eintägigem Stehen in langen Nadeln durchkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Hexan oder Methylenchlorid: herrliche Nadeln in Büscheln, schwach gelb gefärbt. Schmp. 137/138°, Misch-Schmp. mit Phenyl-naphtol: 137/138,5°.

Versuche zur Umwandlung von Diphenyl-itacon-estersäure in Diphenyl-isocrotonsäure durch Salzsäure:

a) im Rohr: 1,5 g Estersäure werden mit 7,5 ccm konz. Salzsäure in der Bombe 18 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Sodalösung durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der Sodaauszüge bildet sich eine milchige Trübung, die wieder in Aether aufgenommen wird. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers bleibt ein gelber dickflüssiger Rückstand, der nach 2 Tagen anfängt zu kristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 164/167°. Der Misch-Schmp. mit Diphenyl-itaconsäure zeigt keine Depression.
b) auf dem Drahtnetz unter Rückfluß: 3 g Estersäure werden mit 15 ccm konz. Salzsäure 24 Stunden gekocht. Weitere Aufarbeitung wie unter a). Auch hierbei keine Depression des Misch-Schmp. mit Diphenyl-itaconsäure.

Monobrom-phenyl-naphtolcarbonsäure (XXXII):

Die rötliche Lösung von 6,5 g Phenyl-naphtolcarbonsäure in Eisessig wird nach und nach mit 4,6 ccm einer 8%igen Lösung

von Brom in Eisessig versetzt. Nach zweistündigem Stehen wird in Wasser gegossen, aufgekocht und der feinkörnige gelbliche Niederschlag abgesaugt. Aus Eisessig farblose Kristalle, Schmp. 227/231° unter Zersetzung.

47,3 mg Subst.: 103,6 mg $CO_2$, 14,7 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{12}O_3Br$ (343) Ber.: C 59,48%, H 3,21%.
Gef.: C 59,74%, H 3,45%.

Umsetzung von Phenyl-naphtolcarbonsäure mit Formaldehyd-Salzsäure.

$^1/_2$ g Methylester der Phenyl-naphtolcarbonsäure wird mit 10 ccm Eisessig, 2 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Formalin 3 Stunden am Steigrohr auf 110° gehalten. Beim Erkalten kristallisiert aus der klaren Lösung das Lacton (XXXIII) in farblosen schönen Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig (die Eisessig-Lösung schimmert im auffallenden Licht violett), Schmp. 266°.

21,2 mg Subst.: 61,0 mg $CO_2$, 8,7 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{12}O_3$ (276) Ber.: C 78,26%, H 4,35%.
Gef.: C 78,47%, H 4,56%.

Hydrierungsversuche mit der Phenyl-naphtolcarbonsäure:

a) Clemmensen-Reduktion:

2 g Phenyl-naphtol-carbonsäure werden mit 10 g amalgamiertem Zink (7fache der berechneten Menge) und 35 ccm konz. Salzsäure in 35 ccm Eisessig solange unter Rückfluß erhitzt, bis nach ca. acht Stunden alles Zink verbraucht ist. Aus der homogenen Lösung kristallisiert beim Erkalten ein Produkt aus, das in Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ausgangsstoff übereinstimmt. — Wird statt Eisessig als Lösungsmittel Methanol genommen, so tritt als Endprodukt der Methylester der Phenyl-naphtolcarbonsäure auf.

b) Reduktion mit Natrium-amalgam in alkalischer Lösung:

Die Lösung von 2,6 g Phenyl-naphtolcarbonsäure in 10 ccm 2n-Natronlauge wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad mäßig erwärmt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd und öfterem Schütteln wird im Laufe von 6 Stunden das aus 4 g Natrium (theoret. Menge: 0,9 g) und 100 g Quecksilber bereitete Amalgam allmählich zugefügt. Nach dem Abgießen vom Quecksilber wird die Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefällte braune Oel erhärtet beim Erkalten, ohne zu kristallisieren. Es ist in Eisessig, Methanol, Chloroform löslich; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Oel zurück, das mit einigen wenigen Kriställchen durchsetzt ist. Die Lösung in Methanol gibt kein Dinitro-phenyl-hydrazon (also ist keine Tetraloncarbonsäure vorhanden). Hochvakuum-Destillation und Veresterung mit Methanol bewirken keine Kristallisation.

c) Reduktion mit Natrium-amalgam in methanolisch-essigsaurer Lösung:

2,8 g ($^1/_{100}$ Mol) Phenyl-naphtolcarbonsäure-methylester werden in Methanol gelöst und mäßig erwärmt. Unter dauerndem Rühren wird im Verlauf von 6 Stunden das Amalgam (3,7 g Na, 100 g Hg) in kleinen Portionen eingetragen; dabei wird die Lösung mit Eisessig immer gerade sauer gehalten. Nach beendigter Reaktion wird filtriert, in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid ausgezogen. Nach dem Trocknen wird die Lösung eingeengt. Langsam kristallisiert daraus das Dihydrolacton (X) in farblosen klaren Prismen aus. Ausbeute: 1,2 g = 48% d. Th. Bei weiterem Einengen der Lösung hinterbleibt ein Harz. Umkristallisieren aus Methylenchlorid; beim langsamen Verdunsten desselben: farblose Nadeln, leicht löslich in Methylenchlorid; bei raschem Verdunsten: farblose regelmäßig ausgebildete Prismen, schwer löslich in Methylenchlorid. Schmp. 153/156°.

28,3 mg Subst.: 85,4 mg $CO_2$, 12,4 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{12}O_2$ (248) Ber.: C 82,26%, H 4,84%.
Gef.: C 82,30%, H 4,87%.

Methoxylbest.: 36,8 mg Subst: 0,40 ccm 0,1 n-Thiosulfat,

Gef. $OCH_3$ 0,57%, d. h. es ist kein Methoxyl vorhanden.

Statt des Methylesters kann auch die Säure selbst mit dem gleichen Ergebnis reduziert werden.

Isomerisierungsversuch:

1 g des harzigen Nebenbestandteils wird mit 5 ccm konz. Salzsäure in der Bombe 4 Stunden auf 280° erhitzt. Dabei resultiert nur eine schwarzglänzende amorphe Masse.

Behandlung mit Alkali:

$^1/_2$ g Lacton wird in 10 ccm 2n-Natronlauge gelöst, die gelbe Lösung 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz in gelben Prismen ab, die nach einigen Tagen eine grünliche Färbung annehmen. Wird aber die klare alkalische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, so fällt ein Stoff aus, der sich nach dem Umkristallisieren durch Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Dihydro-lacton identisch erweist.

Reduktionsversuche:

I. In Methanol mit kolloidalem Palladium als Katalysator nimmt das Dihydrolacton keinen Wasserstoff auf.

II. 1,2 g Dihydro-lacton werden mit 25 ccm Alkohol in einem kleinen Kölbchen, das mit Anschütz-Aufsatz und Rückflußkühler versehen ist, zur Lösung gebracht. In kleinen Stücken wird 1 g Natrium (das 5fache der theoretischen Menge) eingetragen; unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung tritt Gelbfärbung der Lösung ein. Dann wird mit Wasser und konz. Salzsäure versetzt und die milchige Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Neben einigen schwach rötlich gefärbten Kristallen bleibt eine feste amorphe Masse zurück. Hochvakuum-Destillation liefert nur wenige gelbe Tropfen, die sich rasch rot färben und erstarren ohne zu kristallisieren. Aus der gelblichen Lösung der Masse in Methylenchlorid oder Benzol scheiden sich beim Einengen in geringer Menge farblose Kristalle ab, während sich die Lösung selbst rot

färbt. Diese Kristalle sind unverändertes Lacton. Beim vollständigen Eindunsten bleibt ein grünes Harz zurück, das mit etwas Methylenchlorid oder Benzol wieder unter Rotfärbung in Lösung geht.

Ich möchte hier darauf hinweisen, daß das Reduktionsprodukt von $\beta$-Naphtol mit Natrium und Amylalkohol ein ähnliches merkwürdiges Farbenspiel zeigt[12]).

Reduktion der Phenyl-indonyl-essigsäure:

a) mit Wasserstoff und Pd:

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) Säure (Darst. s. S. 33) werden in 0,1 n-Natronlauge gelöst und mit Wasserstoff geschüttelt; Palladium-Tierkohle als Katalysator. Aufgenommen wird $^1/_{100}$ Mol Wasserstoff. Beim Ansäuern fällt das Reduktionsprodukt kristallin aus; es reagiert nicht mehr mit Dinitro-phenyl-hydrazin. Schmp. 125/128°.

20,8 mg Subst.: 58,3 mg $CO_2$, 9,3 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266) Ber.: C 76,69%, H 5,26%.
Gef.: C 76,44%, H 4,97%.

b) mit Natrium-amalgam:

3 g Säure werden in verd. Natronlauge gelöst und mit 75 g 4%igem Amalgam in ca. 8 Stunden unter Durchleiten von Kohlendioxyd und schwachem Erwärmen reduziert. Die Lösung färbt sich dabei schwach gelb und liefert beim Ansäuern einen Stoff, der aus Methylenchlorid in glitzernden farblosen Schüppchen kristallisiert. Ausbeute: 2,5 g. Schmp. 146/150°.

22,4 mg Subst.: 62,7 mg $CO_2$, 11,4 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268) Ber.: C 76,12%, H 5,97%.
Gef.: C 76,34%, H 5,66%.

c) Clemmensen-Reduktion:

1,3 g Säure werden mit 7 g amalgamiertem Zink, 20 ccm Eisessig und 40 ccm konz. Salzsäure mehrere Stunden erhitzt, bis

[12]) B. 23, 215 (1890).

das Zink fast vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten kristallisiert die Säure aus; sie kommt aus Methylenchlorid in schönen durchsichtigen Blättchen heraus. Schmp. 158—160°.
24,0 mg Subst.: 71,1 mg $CO_2$, 12,8 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252) Ber.: C 80,95%, H 6,35%.
Gef.: C 80,80%, H 5,93%.

γ-γ-Diphenyl-brenzweinsäure[6]):

In die Lösung von 28 g ($^1/_{100}$ Mol) Diphenyl-itaconsäure in 140 ccm 2n-Natronlauge wird unter Erwärmen und Durchleiten von Kohlendioxyd im Verlauf von 6 Stunden das aus 15 g Natrium und 380 g Quecksilber bereitete Amalgam eingetragen. Dann wird vom Quecksilber abgegossen, filtriert und die klare farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der käsige Niederschlag wird abgesaugt und solange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat keine Cl-Reaktion mehr gibt. Die jetzt von Kochsalz freie asbestartige Säure wird auf Ton getrocknet; sie kann nach dem Trocknen im Trockenschrank direkt weiter verarbeitet werden (Temp. 112°). Ausbeute: 60/70% d. Th.

Die Säure läßt sich aus Wasser umkristallisieren: lange Fasern mit 1 Molekül Kristallwasser. Schmp. zwischen 145 und 180°. Schmp. der wasserfreien Säure 182/185°.

Veresterung: γ, γ-Diphenyl-brenzweinsäure-dimethylester:

2,8 g Säure werden mit 25 ccm Methanol und 20 ccm konz. Salzsäure durch mehrstündiges Kochen verestert. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung mit Methylenchlorid ausgezogen, der Auszug mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Methylenchlorids bleibt ein gelbliches Oel zurück, das rasch durchkristallisiert. Ausbeute: 2,5 g. Aus Methanol setzt

[6]) Stobbe, A. 308, 100 (1899).

sich der Ester bald in schönen farblosen Prismen ab, aus Eisessig erst nach längerem Stehen. Schmp. 104/107°.

28,5 mg Subst.: 76,2 mg $CO_2$, 16,2 mg $H_2O$.

$C_{19}H_{20}O_4$ (312) Ber.: C 73,07%, H 6,41%.
Gef.: C 72,92%, H 6,32%.

Methoxylbest.: 31,4 mg Subst.: 12,29 ccm 01, n-Thiosulfat.
Ber.: $OCH_3$ 19,87. — Gef.: $OCH_3$ 20,24.

1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure (XII):

a) über das Anhydrid der Diphenyl-brenzweinsäure:

1,2 g Diphenyl-brenzweinsäure werden mit 6 g Acetylchlorid übergossen und auf dem Wasserbad angewärmt, bis Verflüssigung eintritt und Salzsäureentwicklung beginnt. Man läßt über Nacht stehen, dann wird das überschüssige Acetylchlorid im Vakuum abgesaugt; ein dickes Oel bleibt zurück, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. Es wird in wenig trockenem Nitrobenzol gelöst und nach und nach mit 1 g Aluminiumchloridpulver bei gewöhnlicher Temperatur versetzt; letzteres löst sich langsam auf, nur eine Farbvertiefung hervorrufend. Nach dem Stehen über Nacht wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen; zurück bleibt ein grauer faseriger Stoff. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen die farblosen Kristalle bei 206/209°.

39,1 mg Subst.: 110,4 mg $CO_2$, 16,8 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266) Ber.: C 76,69%, H 5,26%.
Gef.: C 77,00%, H 4,80%.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Es kommt aus Eisessig in orangefarbenen filzigen Nadeln heraus. Schmp. 249 bis 252°.

24,0 mg Subst.: 54,5 mg $CO_2$, 7,8 mg $H_2O$.

$C_{23}H_{18}O_6N_4$ (446) Ber.: C 61,88%, H 4,04%.
Gef.: C 61,93%, H 3,61%.

b) über die Diphenyl-brenzweinsäure mittels Schwefelsäure:

14 g Diphenyl-brenzweinsäure werden in 80 ccm konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach 5-stündigem Stehen wird die klare gelbe Lösung in Eiswasser getropft, das in weißen Flocken ausgefallene Tetralon abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Eisessig farblose Kristalle, Schmp. 206/209°. — Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen Stoff: 206/209°. Ausbeute: 9 g = 70% d. Th.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene, verfilzte Nadeln aus Eisessig. Schmp. 250/253°. — Misch-Schmp. 249/253°.

Clemmensen-Reduktion: 1-Phenyl-tetrahydro-naphtalin-2-carbonsäure:

1,3 g Tetraloncarbonsäure werden mit 7 g amalgamiertem Zink, 20 ccm Eisessig und 30 ccm konz. Salzsäure 9 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das Zink ist jetzt fast vollständig gelöst; das Reduktionsprodukt erstarrt beim Erkalten und kristallisiert durch. Aus Ligroin gelbliche Warzen, aus Eisessig klare Prismen, Schmp. 147/149°.

27,1 mg Subst.: 80,2 mg $CO_2$, 14,8 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252) Ber.: C 81,00%, H 6,35%.
Gef.: C 80,71%, H 6,07%.

Misch-Schmp. mit dem „Clemmensen-Reduktionsprodukt" der Phenyl-indonyl-essigsäure (XIV): 124°, also sehr starke Depression.

Selendehydrierung der Tetralincarbonsäure:

1,2 g Säure werden mit 3 g rotem Selen etwa 15 Stunden lang auf 290—300° gehalten. Die schwarze glasharte Masse wird zerkleinert und mehrmals mit Aether ausgekocht. Der mit Chlorcalcium getrocknete Auszug hinterläßt beim Verdampfen

ein rötliches Oel, das mit Hexan ausgekocht wird. Beim Verdunsten des Hexans scheiden sich in geringer Menge gelbliche Kristalle aus vom Schmp. 123/126°, die in Sodalösung löslich sind. Ihre Menge reichte nicht zu weiterer Reinigung und anschließender Analyse.

Veresterung der Tetraloncarbonsäure:

a) mit Diazomethan: 1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure-methylester:

2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) Säure werden in Aceton gelöst; dazu wird unter Eiskühlung die ätherische Diazomethanlösung ($1^1/_2$fache der berechneten Menge; bereitet aus 3 ccm Nitrosomethylurethanlösung und 6 ccm alkoholischem Kali) gegeben. Geringe Gasentwicklung, die durch Einwerfen eines Siedesteines verstärkt wird. Man läßt über Nacht stehen, dann wird der Aether, der noch gelb gefärbt ist, durch Abdampfen entfernt. Aus Hexan farblose Nädelchen, Schmp. 116/117,5°. Löslich in Methylenchlorid, Eisessig, Methanol.

23,0 mg Subst.: 64,8 mg $CO_2$, 11,2 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{16}O_3$ (280) Ber.: C 77,14%, H 5,71%.
Gef.: C 76,84%, H 5,41%.

Methoxylbest.: 24,6 mg Subst.: 5,30 ccm 0,1 n-Thiosulfat,
Ber.: $OCH_3$ 11,07. Gef.: $OCH_3$ 11,14.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelb, kristallin aus Eisessig. Schmp. 276/277°. Misch-Schmp. mit dem unter c) gewonnenen Stoff: 276/277,5°.

b) mit Aethylalkohol und Schwefelsäure:

1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure-äthylester:

$^1/_2$ g Tetralonsäure wird mit 6 g abs. Aethylalkohol und $^1/_2$ g konz. Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert der Ester in langen weißen Nadeln aus. Ausbeute: $^1/_2$ g. Nach dem Umkristallisieren aus Aethanol, Schmp. 121/124°.

20,3 mg Subst.: 57,5 mg $CO_2$, 10,5 mg $H_2O$.

$C_{19}H_{18}O_3$ (294) Ber.: C 77,55%, H 6,12%.
Gef.: C 77,25%, H 5,75%.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelbes Pulver. Schmp. 256/258°.

20,7 mg Subst.: 48,2 mg $CO_2$, 8,7 mg $H_2O$.

$C_{25}H_{22}O_6N_4$ (474) Ber.: C 63,29%, H 4,64%.
Gef.: C 63,51%, H 4,67%.

c) mit Methanol und Schwefelsäure:
Diacetalester (XIX):

4,2 g Säure werden mit 5,2 g methanolischer Schwefelsäure 4 Stunden verestert. Die Lösung wird dann eingeengt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und ausgeäthert; die äther. Schicht wird mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Als Aetherrückstand verbleibt ein gelbliches, bald erstarrendes Oel. Ausbeute: 2,5 g. Aus Hexan schöne Kristalle, Schmp. 105/110°.

In kalter Sodalösung unlöslich. Leicht löslich in Methanol, Eisessig. Die methanolische Lösung reagiert mit Dinitrophenylhydrazin.

24,7 mg Subst.: 66,9 mg $CO_2$, 14,0 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{22}O_4$ (326) Ber.: C 73,62%, H 6,75%.
Gef.: C 73,87%, H 6,30%.

Verseifung führt zur Tetraloncarbonsäure zurück: $^1/_2$ g Diacetalester wird mit verd. Natronlauge 1 Stunde gekocht, dann filtriert und angesäuert. Der weiße flockige Niederschlag schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 206/208,5°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelb; Schmp. 276—278°.

20,5 mg Subst.: 47,2 mg $CO_2$, 7,7 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{20}O_6N_4$ (460) Ber.: C 62,61%, H 4,35%.
Gef.: C 62,72%, H 4,17%.

d) mit Methanol und Salzsäure: 1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure-methylester:

3,5 g Säure werden mit 40 ccm Methanol und 20 ccm konz. Salzsäure verestert. Beim Abkühlen kristallisiert der Ester in schönen Nadeln aus. Ausbeute: 3,4 g. Aus Methanol Nadeln. Schmp. 115/117,5°. Misch-Schmp. mit dem unter a) erhaltenen Ester zeigt keine Depression.

Kondensationsversuch mit Oxalsäureester:

0,8 g ($^2/_{100}$ Mol) Kalium (in Form kleiner Stücke) werden mit wenig Aether überschichtet; nach Zugabe von 3,6 ccm Aethylalkohol (ca. 3fache der berechneten Menge) tritt sehr rasch Auflösung ein. Dann werden 1,46 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxalsäure-diäthylester zugegeben; dabei trübt sich die vorher klare Lösung. Erst nach $^1/_4$ Stunde (um der vollständigen Umsetzung des Esters mit dem Aethylat sicher zu sein) fügt man die Lösung von 2,8 g ($^1/_{100}$ Mol) Tetralonsäure-methylester in wenig Aether hinzu und läßt das Reaktionsgemisch mit aufgesetztem Natronkalkrohr zwei Tage bei Raumtemperatur stehen. Schon nach kurzer Zeit bildet sich unter Rotbraunfärbung ein flockiger gallertartiger Niederschlag.

Zur Aufarbeitung versetzt man mit soviel Wasser, daß die gelbe ätherische Schicht klar wird; sie läßt nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers einen Stoff zurück, der aus Methanol in farblosen Nadeln kristallisiert; Ausbeute: 0,5 g. Schmp. 120°. Misch-Schmp. mit dem Ausgangsester zeigt deutliche Depression; Misch-Schmp. mit Phenyl-tetralon-carbonsäureäthylester: 120—121°. Verseifung führt zur Tetraloncarbonsäure zurück. — Auch das Dinitro-phenylhydrazon ist identisch mit dem des Phenyltetraloncarbonsäure-äthylesters.

Die rötliche wässrige Schicht wird mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und der Entfernung des Aethers hinterbleibt ein Oel, das sich bisher nicht reinigen ließ.

Kondensationsversuch mit Ameisensäure-ester:

1,5 g ($^1/_{100}$ Mol) Ameisensäure-äthylester und die Lösung von 3 g ($^1/_{100}$ Mol) Tetraloncarbonsäure-äthylester in Benzol werden zu 0,5 g ($^2/_{100}$ Mol) Natriumstaub gegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Zur vollständigen Umsetzung wird noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein schmieriger Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und die benzolische Schicht mit verd. Natronlauge ausgezogen. Die vereinigten wässrig-alkalischen Auszüge werden mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläßt ein rotes dickflüssiges Oel, das nicht erstarrt und sich nicht destillieren läßt.

## II.

## Synthese des 3,4-Benzo-fluorens:

Phenyl-indonyl-essigsäure:

a) aus Diphenyl-itaconsäure mittels Schwefelsäure[3]):

Die sorgfältig getrocknete und pulvrisierte Säure wird in kleinen Anteilen in konz. Schwefelsäure eingetragen. Dabei darf deren Temperatur nicht über 10° steigen. Langsam tritt Auflösung ein; nach 4—5-stündigem Stehen wird die dunkelgrüne dicke Flüssigkeit in soviel Eiswasser gegossen, daß eine etwa 10%ige Säure entsteht. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden in Aether gelöst und diese Lösung solange mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt, bis die Extracte farblos erscheinen. Im Aether bleibt dabei das Lacton der Phenyl-oxyhydrindyl-essigsäure als weiße Kristallmasse vom Schmp. 119/120°. Aus der Sodalösung erhält man durch Ansäuern die Phenyl-indonyl-essigsäure. Aus Benzol gelbe Blättchen, Schmp. 167,5°. Ausbeute bei diesem Verfahren: 60/70% Säure, 20/30% Lacton. Bei stärkerer Kühlung der

[3]) Stobbe, B. 35, 1727 (1902).

Schwefelsäure steigt die Ausbeute an Lacton; bei Zimmertemperatur tritt so starke Temperaturerhöhung ein, daß Sulfurierung befürchtet werden muß. — Will man möglichst viel Säure erhalten unter Verzicht auf das Lacton, so ist besser, man saugt die in Eiswasser ausgefallene flockige Säure ab, löst sie in Natronlauge, filtriert, wenn notwendig und säuert wieder an. Ausbeute an Säure bis zu 90%.

b) aus dem Anhydrid der Diphenyl-itaconsäure:

12 g Diphenyl-itaconsäure werden mit 12 g Acetylchlorid übergossen. Nach kurzer Zeit tritt unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung Auflösung ein. Aus der Lösung kristallisiert allmählich das Anhydrid aus. Es wird abgesaugt und mit Aether verrieben; weißes Pulver vom Schmp. 149/150°.

4,5 g dieses Anhydrids werden in Nitrobenzol kalt gelöst; dazu werden 3,5 g gepulvertes Aluminiumchlorid nach und nach gegeben. Unter Selbsterwärmung tritt Auflösung ein, begleitet von einer Verfärbung nach dunkelrot und schließlich violett. Nach zweitägigem Stehen wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten mit Eis und konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf bleibt ein braunes lockeres Pulver zurück. Ausbeute: 4 g = 89%. Aus Aether oder Benzol goldgelbe Blättchen. Schmp. 166/167°. — Misch-Schmp. mit der unter a) dargestellten Säure zeigt keine Depression.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Dunkelrote Kristalle aus Eisessig; Schmp. 265°.

34,7 mg Subst.: 3,95 ccm N (27,5°; 753 mm).

$C_{23}H_{16}O_6N_4$ (444) Ber.: N 12,61%.
Gef.: N 12,80%.

3,4-Benzo-2-oxy-fluorenon:

a) aus der Phenyl-indonyl-essigsäure:

2 g Säure werden mit 0,7 g Natriumazetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden über freier Flamme gelinde gekocht; anschlie-

ßend wird mit Wasserdampf destilliert. Dabei bleibt eine rote Kristallmasse zurück, die Acetylverbindung des 3,4-Benzo-oxy-fluorenons. Aus Eisessig wundervolle Nadel-Büschel, Schmp. 174/177°.

3,988 mg Subst.: 11,62 mg $CO_2$, 1,51 mg $H_2O$.

$C_{19}H_{12}O_3$ (288) Ber.: C 79,17%, H 4,17%.
Gef.: C 79,47%, H 4,24%.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Gelblich, kristallin, aus Methanol-Chloroform umkristallisiert. Schmp. 288—292°.

22,0 mg Subst.: 51,9 mg $CO_2$, 6,3 mg $H_2O$.

$C_{25}H_{16}O_6N_4$ (468) Ber.: C 64,10%, H 3,42%.
Gef.: C 64,34%, H 3,18%.

Entacetylierung:

Die Acetylverbindung wird in verd. Natronlauge suspendiert und mit soviel Methanol versetzt, daß beim Kochen Lösung eintritt. Die tiefblaue Lösung wird auf dem Wasserbad mit Salzsäure angesäuert und nach einigem Stehen von den dadurch gefällten roten Flocken abgesaugt. Aus wenig Eisessig dunkelrote, bläulich schimmernde Blättchen, Schmp. 258°.

20,0 mg Subst.: 60,9 mg $CO_2$, 7,6 mg $H_2O$.

$C_{17}H_{10}O_2$ (246) Ber.: C 82,93%, H 4,07%.
Gef.: C 83,05%, H 4,22%.

Rückacetylierung:

250 mg Benzo-oxy-fluorenon werden mit 80 mg Natriumazetat und 3 ccm Essigsäure-anhydrid wie oben behandelt. Dabei wird eine rote Kristallmasse erhalten, die nach dem Umkristallisieren bei 176/177° schmilzt. Misch-Schmp. mit der Acetylverbindung von a) zeigt keine Depression.

b) 3,4-Benzo-2-oxy-fluorenon aus der Phenyl-naphtolcarbonsäure mittels Schwefelsäure:

0,5 g Säure werden in 10 ccm konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach 4 Stunden wird die grüne Lösung in Eis-

wasser gegossen; die dabei ausgeschiedenen roten Flocken werden abgesaugt. Aus Eisessig blau-rote Schuppen, Schmp. 255/258°. Misch-Schmp. mit dem unter a) gewonnenen Stoff 255/258°.

3,4-Benzo-fluoren:

Das Benzo-oxy-fluorenon wird in Portionen von je 1 g der Zinkstaub-Destillation[13]) unterworfen.

Eine 70 cm lange, schwer schmelzbare Verbrennungsröhre wird an dem einen Ende zu einem engen Rohr ausgezogen. Das verengte Ende wird durch einen lockeren Asbestpfropfen verschlossen und eine 5 cm lange Zinkstaubschicht in das Rohr gefüllt. Darauf kommt eine Mischung von 1 g Substanz mit 10 g Zinkstaub und schließlich eine 30 cm lange Schicht Bimsstein-Zink. Letzteres wird erhalten durch Vermischen von Bimsstein mit einem aus Zink und Wasser hergestellten Brei, Herausnehmen der Bimssteinstückchen und Trocknen derselben in einer Porzellanschale über freier, dauernd bewegter Flamme. Durch Aufklopfen der Röhre stellt man über dem Zinkstaub einen Kanal her und legt sie auf einen schräg gestellten Verbrennungsofen. Vom ausgezogenen erhöhten Ende aus wird trockner Wasserstoff langsam durchgeleitet; dabei wird das andere Ende mit einer gebogenen Röhre versehen, die in ein Gefäß mit Wasser eintaucht. Nach vollständigem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff wird mit dem Anheizen der Bimssteinschicht begonnen, die allmählich auf Rotglut gebracht wird. Es folgt dann die Zinkschicht und zuletzt die Schicht mit der Substanz. Dabei bildet sich am kalten Teil der Röhre ein gelblich-rötlicher Belag. Nach beendigter Reaktion wird unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Das erhaltene Produkt läßt sich durch Sublimation am Kühlzapfen oder Umkristallisation aus Eisessig reinigen. Gelbliche Schüppchen[14]).

---

[13]) Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 14. Auflage (1919), Seite 345.

[14]) Cook u. Mitarbeiter gelangten ebenfalls, aber auf anderem Wege, zum 3-4-Benzofluoren. C 1936,I,768.

Das Pikrat des Kohlenwasserstoffes kristallisiert aus methanolischer Pikrinsäurelösung in dunkelroten Nadeln, Schmp. 124/125°.

16,2 mg Subst.: 37,2 mg $CO_2$, 4,9 mg $H_2O$.
$C_{23}H_{15}O_7N_3$ (445) Ber.: C 62,02%, H 3,37%.
Gef.: C 62,63%, H 3,36%.

Diphenyl-itacon-a-estersäure[9]):

4 g Diphenyl-itaconsäure-anhydrid werden mit 15 g absolutem Aethylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die klare Lösung wird alsdann eingeengt und die Estersäure mit Petroläther ausgefällt; Ausbeute 4 g. Aus Schwefelkohlenstoff farblose Kristalle, Schmp. 127/128°.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid:

1,6 g a-Estersäure werden in der üblichen Weise mit 4 ccm Acet-anhydrid und 0,4 g Natriumazetat behandelt. Bei der Aufarbeitung bleibt ein zähes Harz ohne Kristallisationsvermögen zurück; es ist in Benzol, Methanol u. a. leicht löslich.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die 1-Phenyl-4-tetralon-2-carbonsäure: Stoff $C_{21}H_{16}O_4$ (XXVIII): 1,3 g Tetraloncarbonsäure werden in ihr Natriumsalz übergeführt. Das sorgfältig getrocknete Salz wird mit 5 ccm Acet-anhydrid 3 Stunden auf dem Drahtnetz mäßig erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei. Braune Kristalldrusen vom Schmp. 204/205° aus Aethanol.

24,4 mg Subst.: 67,9 mg $CO_2$, 10,2 mg $H_2O$.
$C_{21}H_{16}O_4$ (332) Ber.: C 75,90%, H 4,82%.
Gef.: C 75,90%, H 4,65%.

Verseifung mit methanolischem Alkali führt zu einem gelblichen pulvrigen Stoff vom Schmp. 117/120°. Er ist in Sodalösung und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und noch nicht weiter untersucht.

---

[9]) Stobbe, B. 44, 1298 (1911).

## III.

## A) 1-Phenyl-4-oxy-6-methoxy-naphtalin-2-carbonsäure und 3,4-Methoxybenzo-2-acetoxy-fluorenon:

p-Methoxy-diphenyl-itaconsäure:

Die Kondensation des p-Methoxy-benzophenons mit Bernsteinsäureester wurde analog der des Benzophenons ausgeführt. Sowohl die Estersäure als auch die durch Verseifung gewonnene Säure sind zähflüssige Oele ohne Kristallisationsvermögen. Sie wurden direkt weiter verarbeitet. Ausbeute an Estersäure ca. 74%.

6-Methoxy-1-phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure:

Behandlung der Estersäure mit Acet-anhydrid unter den angegebenen Bedingungen ergibt als Acetylverbindung ein harziges Produkt, das auch nach langem Stehen nicht fest wird. Entacetylierung und Verseifung mit Natronlauge liefert eine pechartige zähe Masse, die über Nacht fest wird. Sie wird in Methylenchlorid gelöst; aus dieser Lösung kommt die Naphtolcarbonsäure fast farblos und kristallin heraus. Ausbeute ca. 30%; der größte Teil bleibt harzig. Schmp. 190/192°.

20,5 mg Subst.: 55,2 mg $CO_2$, 8,7 mg $H_2O$.
$C_{18}H_{14}O_4$ (294) Ber.: C 73,47%, H 4,76%.
Gef.: C 73,44%, H 4,72%.

Methoxy-phenyl-indonyl-essigsäure:

Die ölige Methoxy-diphenyl-itaconsäure wird in wenig Eisessig gelöst und die erkaltete Lösung zu eisgekühlter Schwefelsäure getropft. Die grüne dicke Flüssigkeit wird wie üblich aufgearbeitet. Aus Benzol goldgelbe Kristallflitter. Schmp. 147/149°.

24,3 mg Subst.: 65,7 mg $CO_2$, 10,3 mg $H_2O$.
$C_{18}H_{14}O_4$ (294) Ber.: C 73,47%, H 4,76%.
Gef.: C 73,74%, H 4,71%.
Methoxylbest.: 41,4 mg Subst.: 8,32 ccm 0,1 n-Thiosulfat,
Ber. $OCH_3$ 10,50; Gef.: $OCH_3$ 10,39.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelb, kristallin (aus Eisessig). Schmp. 245/250°.

19,6 mg Subst.: 43,9 mg $CO_2$, 6,9 mg $H_2O$.

$C_{24}H_{18}O_7N_4$ (474) Ber.: C 60,76%, H 3,80%.
Gef.: C 61,08%, H 3,91%.

3,4-Methoxybenzo-2-acetoxy-fluorenon: Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Methoxyphenyl-naphtolcarbonsäure unter den früher angegebenen Bedingungen liefert das Benzofluorenonderivat in roten Flocken. Die Ausbeute ist mäßig; es macht sich hier schon die verharzende Wirkung der Schwefelsäure bemerkbar.

Zur besseren Charakterisierung wurde acetyliert. Die aus Eisessig in gelben, verfilzten Nadeln kristallisierende Acetylverbindung schmilzt bei 209/210°.

Zu demselben Körper gelangt man auch durch die Einwirkung von Acet-anhydrid auf Methoxy-phenyl-indonyl-essigsäure. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. und Misch-Schmp. beweisen die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate.

25,1 mg Subst.: 69,4 mg $CO_2$, 9,7 mg $H_2O$.

$C_{20}H_{14}O_4$ (318) Ber.: C 75,47%, H 4,40%.
Gef.: C 75,41%, H 4,29%.

Entacetylierung liefert das

3,4-Methoxybenzo-2-oxy-fluorenon in weinroten Schuppen, aus Eisessig. Schmp. 255/258°. Ebenso wie die methoxylfreie Verbindung in Natronlauge tiefblau löslich.

30,6 mg Subst.: 87,5 mg $CO_2$, 11,4 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{12}O_3$ (276) Ber.: C 78,26%, H 4,35%.
Gef.: C 77,99%, H 4,14%.

Methoxylbest.: 40,6 mg Subst.: 8,30 ccm 0,1 n-Thiosulfat,
Ber.: $OCH_3$ 11,2. Gef.: $OCH_3$ 10,6.

B) Versuche zur Darstellung von 3,4-Methylendioxybenzo-2-oxy-fluorenon:

Methylendioxy-1-phenyl-4-naphtol-2-carbonsäure:

Die Kondensation von Benzopiperon (dargestellt durch Grignardierung von Piperonylsäure-nitril) mit Bernsteinsäureester führt zu dem von Gillies[8]) bereits beschriebenen Phenylpiperonyl-itaconsäure-monoäthylester, einem nach langem Stehen in weißen Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmp. 148°. Die daraus durch Verseifung erhaltene Säure kristallisiert ebenfalls schwer, sie wurde als Harz weiter verarbeitet.

Die Ueberführung der Estersäure in das Naphtalinderivat mittels Acet-anhydrid ergab die Acetylesterverbindung als schmierige, dunkle Masse; auf ihre Charakterisierung mußte verzichtet werden. Nachfolgende Behandlung mit Natronlauge lieferte beim Ansäuern in mäßiger Ausbeute die Methylen-dioxyphenyl-naphtolcarbonsäure; beträchtliche Harzmengen blieben in Natronlauge unlöslich. Die Säure ist fast farblos und kristallin; aus Eisessig Schmp. 250/254°.

26,5 mg Subst.: 68,2 mg $CO_2$, 8,9 mg $H_2O$.

$C_{18}H_{12}O_5$ (308) Ber.: C 70,13%, H 3,90%.
Gef.: C 70,19%, H 3,73%.

Konz. Schwefelsäure wirkt so stark verharzend auf die Naphtolcarbonsäure und die Itaconsäure, daß die entsprechenden Benzofluorenon- und Indon-Derivate nicht gefaßt werden konnten.

C) Cyclisierungsversuche mit γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure:

Desoxybenzoin (dargestellt aus Phenylessigsäurechlorid und Benzol) wurde nach den Angaben von Stobbe[10]) mit Bernsteinsäure-ester kondensiert. Die γ-Benzyliden-γ-phenyl-brenzweinsäure wurde als zähes Oel erhalten, das auch nach langem

[8]) Gillies, Diss. Frankfurt a. M. [1934].
[10]) Stobbe, A. 308, 156 (1899).

Stehen nicht kristallisierte[15]). Seine Lösung in Eisessig wurde in kalte konz. Schwefelsäure getropft. Beim Eintragen der braunen dicken Flüssigkeit in Eiswasser fiel ein weißer klumpiger Niederschlag aus. Umkristallisation aus Benzol lieferte farblose Nadeln, die nach scharfem Trocknen in der Pistole bei 152/153° schmolzen. Die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes mit dem der Benzyliden-phenyl-brenzweinsäure sowie die Ergebnisse einer C,H-Bestimmung zeigten an, daß die Schwefelsäure nur eine reinigende Wirkung ausgeübt hatte; die kristallisierende Substanz ist als unveränderte $\gamma$-Benzyliden-$\gamma$-phenyl-brenzweinsäure anzusprechen.

Acet-anhydrid-Behandlung führte zu einem Harz, aus dem sich kein kristallisierter Stoff gewinnen ließ.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut zu Frankfurt am Main von Beginn des Sommer-Semesters 1934 bis zu Beginn des Winter-Semesters 1935/36 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Borsche ausgeführt.

Ich fühle mich verpflichtet, meinem verehrten Lehrer herzlich zu danken für das Interesse, die vielfältige Unterstützung und den fördernden Rat, den er jeder Zeit meiner Arbeit entgegenbrachte.

[15]) Stobbe erhielt die Säure kristallisiert mit dem Schmp. 152°.

## Lebenslauf.

Ich, Sylvester Kettner, bin deutscher Staatsangehöriger und wurde am 17. Oktober 1910 zu Frankfurt am Main geboren als Sohn des Werkmeisters Sylvester Kettner und seiner Ehefrau Magdalena geb. Wald. Nach dreijährigem Besuch der Linné-Schule trat ich 1920 in die Helmholtz-Oberrealschule ein, welche ich Ostern 1929 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend begann ich mit dem Studium der Chemie an der hiesigen Universität.

Im Januar 1932 legte ich das I. Verbands-Examen ab, im November 1932 das physiko-chemische Examen und im Februar 1934 das II. Verbands-Examen. Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Borsche begann ich dann meine Doktorarbeit.

Während meines Studiums hatte ich Gelegenheit, folgende Herren zu hören: Bonhoeffer, Borsche, von Braun, Epstein, von Girsewald, Gramberg, Hahn, Küster, A. Magnus, Meißner, Meyer, Nacken, Schmidt, Schwarz, Speyer, zur Straßen, Szász, Wachsmuth.

Ihnen allen habe ich zu danken.